

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-228950

(43)Date of publication of application : 12.09.1989

(51)Int.Cl.

C07C121/32

C07C120/14

(21)Application number : 63-055351

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 09.03.1988

(72)Inventor : HATANO MASAKATSU

OSHIMA KAZUNORI

UMEZAWA TOMOAKI

## (54) PRODUCTION OF ACRYLONITRILE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain acrylonitrile in high yield and selectivity, by the vapor-phase catalytic oxidation reaction of propylene with ammonia in the presence of an oxide catalyst.

CONSTITUTION: Acrylonitrile is produced by the oxidation reaction of propylene with ammonia in the presence of a catalyst containing at least molybdenum, bismuth and tellurium and one or more metallic elements selected from palladium, gold, silver and copper. The oxidation reaction is carried out with oxygen atom existing in the catalyst or oxygen present in the supplied gas under atmospheric pressure at 360W540° C. The feeding molar ratio of oxygen to propylene is 1W4 and that of ammonia is 0.8W2.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-228950

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 07 C 121/32  
120/14

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

B-7327-4H  
7327-4H

⑬ 公開 平成1年(1989)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アクリロニトリルの製造法

⑯ 特 願 昭63-55351

⑰ 出 願 昭63(1988)3月9日

⑱ 発 明 者 波 多 野 正 克 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 大 島 一 典 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 梅 沢 智 明 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

(従来の技術)

## 1 発明の名称

アクリロニトリルの製造法

## 2 特許請求の範囲

- (1) プロピレンを触媒の存在下でアンモニアと  
気相接触酸化反応させることによりアクリロ  
ニトリルを製造する方法において、少なくと  
もモリブデン、ビスマス及びテルルを含有し、  
更にパラジウム、金、銀及び銅の群から選択  
された一種以上の金属元素を含有する触媒を  
使用することを特徴とするアクリロニトリル  
の製造法。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアクリロニトリルの製造法に関する  
ものである。詳しくは、プロピレンを触媒の存  
在下でアンモニアと気相接触酸化反応させるこ  
とによりアクリロニトリルを製造する方法に関  
する。

プロピレンとアンモニアと酸素または酸素含  
有ガスを気相で接触させてアクリロニトリルを  
生成するいわゆるアンモ酸化の触媒として種々  
の触媒系が提案されている。

例えば、特公昭57-4631及び特開昭  
57-114560にはMo、Bi、Teを含む触媒  
系が、また特公昭61-58462にはMo、Bi、  
Feに更にPdを含む触媒系が開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながらこれらの触媒は未だ副反応の抑  
制が十分でなく、プロピレンの反応率を上げた  
場合には選択率が低下し、また選択率を高い値  
に維持するためには、プロピレンの反応率を低  
く抑えなければならず、十分高いアクリロニ  
トリル収率を得ることは困難であった。またアン  
モニア価格が上昇している現在、公知触媒はア  
ンモニア効率が比較的低く、一層の改善を必要  
としている。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、プロピレンを触媒の存在下でアンモニアと気相接触酸化反応させることによりアクリロニトリルを製造する方法において、少なくともモリブデン、ビスマス及びテルルを含有し、更にパラジウム、金、銀及び銅の群から選択された一種以上の金属元素を含有する触媒を用いれば、従来の触媒に比べ、高いプロピレン反応率の条件下においても高選択率でアクリロニトリルを製造でき、しかも長時間その高選択率を持続し得ることを見出し、またアンモニア効率についてもすぐれた触媒作用を発揮することを見出し本発明に到達した。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の骨子は少なくともモリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)及びテルル(Te)を含有し、更にパラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)及び銅(Cu)の群から選択された一種以上の金属元素を必須成分として含有する触媒を使用することにある。かかる触媒の具体例としては、例え

以下が好ましい。

本発明の酸化物触媒は担体を使用せずに、そのまま成形してもよく、またシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の周知の担体を使用して成形物を得ることも出来る。触媒粒子の大きさおよび形状は特に限定されることなく使用状態に応じて整粒される。

触媒の調製は、この種の触媒を調製する場合の一般的な方法で得られる。例えばシリカゾルと金属塩の水溶液を混合してスラリーを得たのち、蒸発乾固して最後に450℃～800℃特に500℃～700℃程度の温度で焼成することによって得られる。

本発明の方法は、上述の触媒を使用してプロピレンをアンモニアと気相接触酸化反応させることによりアクリロニトリルを製造するものである。原料のプロピレンは必ずしも高純度である必要はなく、実質的に反応に不活性なガス、例えばプロパンなどの飽和炭化水素を含有して

ば、次の組成式



(上式中、XはPd、Au、Ag及びCuから選択された一種以上の金属元素であり、a、b、cは1/2原子のMoに対する各金属元素の原子比を示し、 $a=0.1\sim1.8$ 、 $b=0.01\sim6$ 、 $c=0.003\sim0.3$ であり、またzは金属元素の価数により定まる数である。)

で表わされる酸化物触媒が挙げられる。

本発明の触媒は、モリブデン、ビスマス、テルルおよび、パラジウム、金、銀、銅の他に下記元素から選択される任意成分を含むことができる。アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、Al、Cd、Co、Cr、In、Mn、Nb、Ni、Pb、Sn、Ti、Tl、V、W、Zn、Zr、Sb、B、及びPを用いる。これら任意成分の量は、Bを除きMo/2原子当り/0原子以下が適切であり、K、Rb、Cs、およびTlは1原子以下が好適である。BはMo/2原子当たり20原子

の触媒中に存在する酸素原子又は供給ガス中に存在させる酸素によって行なわれ、供給ガス中に酸素を存在させる場合、酸素は純酸素ガスでも良いが特に純度は要求されないので一般には空気のような酸素含有ガスを使用するのが経済的である。供給ガス中に酸素を存在させない場合には、プロピレン、アンモニアの混合ガスと酸素含有ガスを交互に供給して触媒の還元劣化を防ぐか、あるいは移動床型の反応器を用いて触媒を連続的に酸化再生器に送り込み再生して使用する方法が好ましい。

以下、プロピレン、アンモニアおよび酸素源として空気を使用する場合について更に詳細に説明する。供給ガス中に酸素を存在させる場合、プロピレンに対する酸素の供給比率はモル比で通常1～4倍、好ましくは1.5～2.5倍用いられる。プロピレンに対するアンモニアの供給比率はモル比で通常0.8～2倍、好ましくは0.9～1.2倍用いられる。反応は通常、常圧下で行なわれるが、必要に応じて減圧下または加圧下

で行なってもよい。反応温度は通常360℃～540℃、好ましくは400℃～500℃である。また原料ガスの空間速度は通常100～3000 hr<sup>-1</sup>、好ましくは200～2000 hr<sup>-1</sup>の範囲から適宜選ぶことができる。

本発明の酸化物触媒は、固定床または流動床のいずれの方式でも使用することができる。

#### (実施例)

次に本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、本明細書において反応率、選択率およびアクリロニトリル収率は下記式により定義される。

$$\text{反応率 (\%)} = \frac{\text{消費されたプロピレンのモル数}}{\text{供給したプロピレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{生成したアクリロニトリルのモル数}}{\text{消費されたプロピレンのモル数}} \times 100$$

このようにして得られた触媒の組成は Mo<sub>12</sub> Bi<sub>8</sub> Te<sub>0.1</sub> Pd<sub>0.02</sub> であり、触媒成分と担体としてのシリカ割合は60:40(重量比)であった。

この触媒1gを内径6mmの耐熱ガラス製反応器に充填し、モル比でプロピレン:アンモニア:空気=1:1.2:10の混合ガスを空間速度500 hr<sup>-1</sup>で反応管に供給し、440℃で反応を行なわせた。反応時間2時間後の結果を表-1に示す。

#### 実施例2～4

実施例1と同様の方法で表-1記載の組成の触媒を調製し実施例1と同様に反応を行なわせた。反応時間2時間後の結果を同じく表-1に示す。

#### 実施例5

20重量%シリカゾル18.85gに、パラモリブデン酸アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] 4.24gを水20gに溶かした水溶液を加えた。続いてクロムとして1モル/Lの硝酸クロム[Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]の水溶液6mlとニッケル

$$\text{アクリロニトリル収率 (\%)} = \text{反応率} \times \text{選択率} \times \frac{1}{100}$$

#### 実施例1

20重量%シリカゾル24.06gに、モリブデンとして1モル/Lのパラモリブデン酸アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]の5重量%アンモニア水溶液24mlを攪拌下に加え、続いてビスマスとして1モル/Lの硝酸ビスマス[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]の10重量%硝酸水溶液16mlを加えた。次いでテルルとして1モル/Lのテルル酸(H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>)水溶液を0.2ml、パラジウムとして1mg/mlの硝酸パラジウム[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の20重量%硝酸水溶液を4.26mlを加え、10重量%アンモニア水溶液を添加してpH2.0に調節し、攪拌下にホットプレート上でNO<sub>2</sub>の発生がなくなるまで加熱し乾固させた。得られた固形物を直径6mm、厚さ3mmのタブレットに成型し、空気流通下に550℃で2時間焼成したのち粉砕して16～24メッシュの粒状触媒とした。

として1モル/Lの硝酸ニッケル[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]の水溶液16mlの混合液を加え、次いでビスマスとして1モル/Lの硝酸ビスマス[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]の10重量%硝酸水溶液2ml、テルルとして1モル/Lのテルル酸(H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>)水溶液0.5ml、パラジウムとして1mg/mlの硝酸パラジウム[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の20重量%硝酸水溶液2.13mlを順次加えた。このスラリーを攪拌下にホットプレート上でNO<sub>2</sub>の発生がなくなるまで加熱し乾固させ、得られた固形物は実施例1と同様に焼成、反応を行ない、結果を表-2に示した。

#### 実施例6

実施例5と同様の方法で表-2記載の組成の触媒を調製し実施例1と同様に反応を行なわせた。反応時間2時間後の結果を表-2に示す。

#### 実施例7

20重量%シリカゾル19.55gに、リンとして0.5モル/Lのリン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)水溶液2mlを加え、続いて攪拌下、パラモリブデン酸ア

ンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕4.24gを水20gに溶かした水溶液を加えた。次に鉄として1モル/Lの硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕水溶液4ml、クロムとして1モル/Lの硝酸クロム〔 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕水溶液2ml、コバルトとして1モル/Lの硝酸コバルト〔 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕水溶液10ml、ニッケルとして1モル/Lの硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕水溶液4mlの混合液およびビスマスとして1モル/Lの硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕の10重量%水溶液2mlを加えた。

次いで三酸化アンチモン  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粉末29.15gを水120ml、25重量%アンモニア水21.2ml、酒石酸45.04gと混合し、加熱して溶解させ、メスフラスコで水で希釈してアンチモンとして0.2モル/Lの溶液を調製してこの溶液5mlを上記スラリーに加え、さらにカリウムとして0.5モル/Lの硝酸カリウム〔 $\text{KNO}_3$ 〕水溶液2mlとテルルとして1モル/Lのテルル酸〔 $\text{H}_6\text{TeO}_6$ 〕水溶液1mlおよびパラジウムと

して1g/mlの硝酸パラジウム〔 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 〕の20重量%硝酸水溶液4.26mlを順次加えた。かくして得られたスラリーを三ッロフラスコに入れ、攪拌しつつ100℃で1時間還流下に加熱処理したのち、実施例1と同様に乾固させ成型後540℃4時間の焼成を行なった。

このようにして得られた触媒の組成は  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Cr}_1\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Pd}_{0.02}\text{Te}_{0.5}$  であり、触媒成分と担体としてのシリカの割合は60:40(重量比)であった。

この触媒1gを内径6mmの耐熱ガラス製反応器に充填し、温度410℃、プロピレン、アンモニア、空気の混合ガスを空間速度500 $\text{hr}^{-1}$ で反応管に供給した。混合ガスの組成は空気のプロピレンに対する容積比を8.5に固定しアンモニアのプロピレンに対する容積比を0.95から1.1の範囲で変えた。この反応結果を表-3に示した。

経済的な混合ガス組成であるプロピレン:アンモニア=1:1でも高いアクリロニトリル収

率が得られることを示している。

表 - 3

混合ガスの容積比			プロピレン 反 応 率 (%)	アクリロ ニトリル 選 択 率 (%)	アクリロ ニトリル 収 率 (%)
プロピレン	アンモニア	空 気			
1	0.95	8.5	99.1	85.7	84.9
1	1.0	8.5	99.3	86.6	86.0
1	1.1	8.5	99.0	87.5	86.6

#### 実施例8

実施例7の触媒を用い、ゲージ圧0.8〔 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 〕の加圧下、プロピレン:アンモニア:空気=1:1.2:10のモル比の混合ガスを空間速度500 $\text{hr}^{-1}$ で反応管に供給した。この反応結果を表-4に示した。長時間反応でも高いアクリロニトリル収率を維持しており高寿命であることがわかる。

#### 実施例9~11

実施例8と同様の方法で表-3記載の組成の触媒を調製し、実施例8と同様に反応を行なわせ反応時間15時間後の結果を表-4に示した。なお触媒成分に金、銀または銅を用いる場合はそれぞれ〔 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕、〔 $\text{AgNO}_3$ 〕または〔 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〕を水溶液として使用した。

#### 比較例1

実施例1で硝酸パラジウムの添加を省略したこと以外は実施例1と同様の方法で表-1記載の組成の触媒を調製し、実施例1と同じ条件下で反応を行なわせ反応結果を表-1に示した。

#### 比較例2

実施例1で硝酸パラジウムとテルル酸の添加を省略したこと以外は、実施例1と同様の実験を繰り返した。

触媒組成と2時間後の反応結果を表-1に示した。

## 比較例 3

実施例 4 で硝酸パラジウムとテルル酸の添加を省略したこと以外は、実施例 1 と同様の実験を繰り返した。触媒組成と 2 時間後の反応結果を表 - 1 に示した。

## 比較例 4

実施例 3 で硝酸ビスマスの量比を変えた以外は実施例 1 と同様の実験を繰り返した。触媒組成と 2 時間後の反応結果を表 - 1 に示した。

## 比較例 5

実施例 5 で硝酸パラジウムとテルル酸の添加を省略したこと以外は、実施例 5 と同様の実験を繰り返した。

触媒組成と 2 時間後の反応結果を表 - 2 に示した。

## 比較例 6 ~ 8

実施例 8 で硝酸パラジウムとテルル酸の両方、またはどちらか一方の添加を省略したこと以外は、実施例 9 と同様の実験を繰り返した。

触媒組成と 1.5 時間後の反応結果を表 - 4 に

示した。

## 実施例 12

実施例 8 の触媒を用い、触媒中に存在する酸素原子だけで反応を行なった。触媒 19 を反応器に充填し、温度 410℃、プロピレン：アンモニア：窒素 = 1 : 1.2 : 1.8 のモル比の混合ガスを空間速度 500 hr<sup>-1</sup> で反応管に 3 分間供給し、気相接触反応を行なった。結果はプロピレン反応率 97.1%、アクリロニトリル選択率 86.8%、アクリロニトリル収率 84.3% であった。

次に同じ温度で空気を空間速度 500 hr<sup>-1</sup> で 6 分間供給した後再び酸素を含まない上記混合ガスを 3 分間供給したところ、反応結果は、プロピレン <sup>反応率</sup> 97.4%、アクリロニトリル選択率 86.9%、アクリロニトリル収率 84.6% であった。

これらの結果は、触媒中に存在する酸素原子だけでも高選択率、高収率でアクリロニトリルが得られ、再酸化により再使用することが可能であることを示している。

表 - 1

実験番号	触 媒 組 成 ( 原 子 比 )				反 応 温 度 (℃)	プロピレン 反応率 (%)	アクリロニトリル 選択率 (%)	アクリロニトリル 収 率 (%)
	Mo	Bi	Te	Pd				
実施例 1	1.2	8	0.1	0.02	450	98.9	76.2	75.4
" 2	"	"	0.2	"	450	98.0	75.6	74.1
" 3	"	"	0.1	0.01	440	98.0	76.3	74.8
" 4	"	1.2	"	"	450	98.7	78.0	77.0
比較例 1	1.2	8	0.1	0	450	99.1	74.2	73.5
" 2	"	"	0	"	440	98.2	72.8	71.5
" 3	"	1.2	"	"	450	99.1	74.5	73.8
" 4	"	2.4	0.1	0.01	450	88.6	72.2	64.0

表 - 2

実験番号	触媒組成(原子比)						反応温度 (℃)	プロピレン 反応率(%)	アクリロニトリル 選択率(%)	アクリロニトリル 収率(%)
	Mo	Bi	Cr	Ni	Te	Pd				
実施例 5	1.2	1	3	8	0.25	0.01	430	99.2	80.0	79.4
6	1	1	1	1	0.5	0.02	430	98.1	79.4	77.9
比較例 5	1	1	1	1	0	0	420	99.2	77.1	76.5

表 - 4

実験番号	触媒組成(原子比)	反応時間 (hr)	反応温度 (℃)	プロピレン 反応率(%)	アクリロニトリル 選択率(%)	アクリロニトリル 収率(%)
実施例 8	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Cr <sub>1</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>0.5</sub> P <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.02</sub>	15	420	99.0	83.8	83.0
		140	430	98.9	84.7	83.8
9	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Cr <sub>1</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>0.5</sub> P <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub> Au <sub>0.02</sub>	15	420	98.2	83.5	82.0
10	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Cr <sub>1</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>0.5</sub> P <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub> Ag <sub>0.02</sub>	15	420	98.2	84.0	82.5
11	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Cr <sub>1</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>0.5</sub> P <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.02</sub>	15	420	97.7	83.7	81.8
比較例 6	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Cr <sub>1</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>0.5</sub> P <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub>	15	420	96.8	82.0	79.4
7	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Cr <sub>1</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>0.5</sub> P <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.02</sub>	15	410	96.6	82.1	79.3
8	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1</sub> Fe <sub>2</sub> Cr <sub>1</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Sb <sub>0.5</sub> P <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub>	15	420	99.6	80.5	80.2